

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-313402

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)12月18日
A 01 N 43/10 F-7215-4H
43/56 C-7215-4H
// C 07 D 231/14 6529-4C
231/16 6529-4C
233/38 7624-4C 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 N-インダニルカルボン酸アミド誘導体を有効成分とする灰色かび病防除剤

⑯ 特 願 昭63-145032

⑰ 出 願 昭63(1988)6月13日

⑱ 発 明 者 織 田 雅 次 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 発 明 者 中 島 哲 男 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

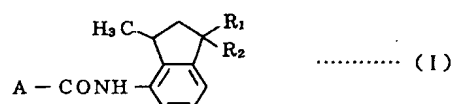
明 細 書


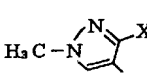
1 発明の名称

N-インダニルカルボン酸アミド誘導体を有効成分とする灰色かび病防除剤

2 特許請求の範囲

- (1) 下記一般式(I)で示されるN-インダニルカルボン酸アミド誘導体を有効成分とする灰色かび病防除剤。



(上記式中で、Aは基  または )

(上記式中、Xはハロゲン原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表わし、Yは、水素原子、メチル基またはハロゲン原子を表わす。)を表わし、R₁およびR₂は、それぞれ独立して水素原子または低級アル

キル基を表わす。]

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はN-インダニルカルボン酸アミド誘導体を有効成分として含有する各種農園芸作物の灰色かび病防除剤に関するものである。

(従来の技術および発明が解決しようとする問題点)

従来、灰色かび病防除剤としてプロシミドン〔N-(3,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシイミド〕などの環状イミド系殺菌剤が農園芸作物に寄生する灰色かび病菌に高い活性を示したことから、広く一般に使用されてきた。ところが、近年これらの殺菌剤に対し耐性を示す病原菌(以下、「薬剤耐性菌」と称す。)が蔓延し、事実上、使用し得ない状況もしばしば起こるようになってきた。

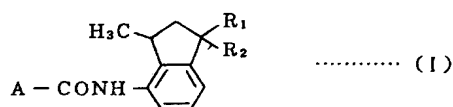
従って現在、あらゆる場面で灰色かび病に、有効性を示す薬剤が無い状態であり、薬剤耐性菌、薬剤感受性菌のいずれにも同様に効果を持


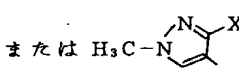
つ薬剤の開発が強く望まれている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記問題点に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、種々のN-インダニルカルボン酸アミド誘導体のうち、インダニル基の3位にメチル基を有する特定の化合物のみが、灰色かび病に対し、特に優れた活性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の要旨は、下記一般式(I)で示されるN-インダニルカルボン酸アミド誘導体を有効成分とする灰色かび病防除剤に存する。




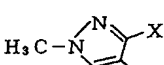
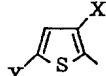
(上記式中で、Aは基  または )

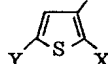
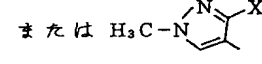
(上記基中で、Xはハロゲン原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表わし、Yは

水素原子、メチル基またはハロゲン原子を表わす。)を表わし、R₁ および R₂ は、それぞれ独立して水素原子または低級アルキル基を表わす。]

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式(I)においてAは基  または

 を表わす。好ましくは  ,

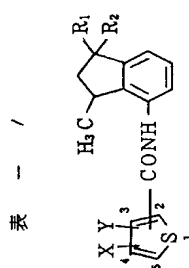
 または  である。基A中、

Xはフッ素原子、塩素原子または臭素原子などのハロゲン原子；メチル基；またはトリフルオロメチル基を表わし、好ましくは、塩素原子、臭素原子、メチル基、トリフルオロメチル基である。基A中、Yは水素原子；メチル基；またはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表わし、好ましくは、水素原子またはメチル基である。R¹ および R² は、それぞれ独

- 3 -

立して水素原子；またはメチル基、エチル基またはn-プロピル基等の低級アルキル基を表わし、好ましくはメチル基である。

一般式(I)で示される本発明化合物を具体的に例示すると、例えば表-1および表-2に記載されたような化合物が挙げられるが、本発明化合物はこれらのみに限定されるものではない。



表

- 4 -

R ₂	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ₁	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R ₁ , R ₂ の置換位置	2	2	2	2	2
Y	H	H	H	H	H
X	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CF ₃	3-C ₂	3-Br
化合物番号	1	2	3	4	5

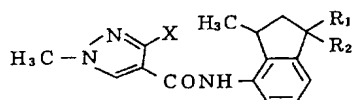
- 5 -

- 6 -

化合物名	X	Y	R ₁ の置換位置	R ₁	R ₂
6	3-Cl	5-CH ₃	2	CH ₃	CH ₃
7	3-CH ₃	5-CH ₃	2	CH ₃	CH ₃
8	3-CH ₃	H	2	CH ₃	H
9	2-Br	H	3	CH ₃	CH ₃
10	2-Cl	H	3	CH ₃	CH ₃
11	2-CH ₃	H	3	CH ₃	CH ₃
12	2-CF ₃	H	3	CH ₃	CH ₃
13	2-CH ₃	5-CH ₃	3	CH ₃	H
14	2-Cl	5-CH ₃	3	CH ₃	CH ₃
15	2-Cl	5-Cl	3	CH ₃	CH ₃

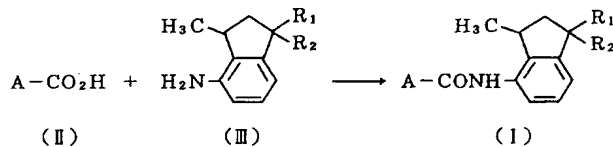
化合物名	X	Y	R ₁ の置換位置	R ₁	R ₂
16	4-CH ₃	H	3	CH ₃	CH ₃
17	2-Cl	H	3	CH ₃	H
18	2-Cl	H	3	H	H
19	3-CH ₃	5-Cl	2	CH ₃	H
20	3-CF ₃	H	2	CH ₃	H

表 - 2



化合物名	X	R ₁	R ₂
21	CH ₃	CH ₃	CH ₃
22	CF ₃	CH ₃	CH ₃
23	CH ₃	H	H
24	CH ₃	CH ₃	H
25	CF ₃	H	H
26	Cl	CH ₃	CH ₃
27	Br	CH ₃	CH ₃
28	Cl	H	H
29	Cl	CH ₃	H
30	Br	H	H

本発明化合物は、下記反応式に従って製造される。



(式中、A、R₁およびR₂は前述と同義を示す。)

上記反応は、一般式(II)で示されるカルボン酸類またはその反応性誘導体と、一般式(III)で示されるアミノインダン誘導体とを、反応に不活性な溶媒の存在下、または非存在下反応させることにより行なわれる。

反応に使用される一般式(II)で示されるカルボン酸類またはその反応性誘導体は一般式(III)で示されるアミノインダン誘導体に対して0.5~1.5当量、好ましくは0.9~1.1当量の範囲で使用される。この反応は-70℃から使用する溶媒の沸点まで、好ましくは-40℃から溶媒の沸点までの温度範囲で行なうことができる。

一般式(II)で示されるカルボン酸類、または

その反応性誘導体の例としては、対応するカルボン酸、酸無水物、酸塩化物等の酸ハロゲン化物、あるいはカルボン酸エステル類などを挙げることができる。

反応に使用する溶媒の例としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、クロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、水等の極性溶媒などが挙げられる。

本反応を円滑に進行させるために、一般式(Ⅱ)で示されるカルボン酸類、またはその反応性誘導体の種類に応じて適当な反応助剤を使用することができる。

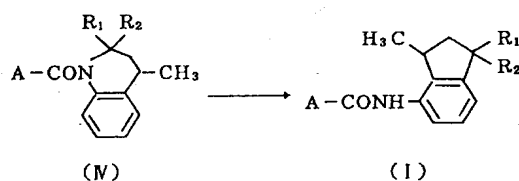
反応助剤の例としては、カルボン酸を用いる場合には、エトキシアセチレン、ジシクロヘキシルカルボジイミド、五酸化リンのような脱水剤を、酸無水物を用いる場合にはN-メチルモ

ルホリンやトリエチルアミンのような3級アミン、ピリジン、ピコリン、N,N-ジエチルアニリンのような芳香族塩基を、酸ハロゲン化物を使用する場合にはトリエチルアミンのような3級アミン、ピリジン、ピコリンのような芳香族塩基、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物、水素化ナトリウムなどのアルカリ金属水素化物、またはナトリウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート類を、またカルボン酸エステル類を使用する場合にはナトリウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート類などを用いることができる。

これらの反応助剤は、一般式(Ⅲ)で示されるアミノインダン誘導体に対して通常0.01~5.0当量、好ましくは0.9~1.1当量用いることができる。

本発明化合物のうち場合によっては、例えば下記反応式に従って製造することも可能である。

- 11 -



(式中、A、R₁ および R₂ は前記と同じ意義を有する。)

上記反応は、一般式(Ⅳ)で示されるアシルテトラヒドロキノリン誘導体を酸触媒の存在下、-40℃~200℃好ましくは0℃~150℃で転移させることにより行なわれる。

酸触媒の例としては、硫酸、リン酸、ポリリン酸およびルイス酸などが挙げられ、その量はアシルテトラヒドロキノリン誘導体に対して0.001当量から大過剰まで用いることができる。

かくして得られる化合物は、いずれも各種農園芸作物の不完全菌叢門、特に灰色かび病菌に対して、優れた殺菌活性を有している。

- 13 -

- 12 -

本発明化合物を農園芸用灰色かび病防除剤として使用するに当っては、この化合物をそのまま使用してもよいが、有効成分の施用場面での分散を有効にするため、常法に従い補助剤を添加し、乳剤、水和剤等の形で使用するのが好ましい。

本発明の農園芸用灰色かび病防除剤における補助剤の一つである溶剤としては、例えば水、アルコール類(メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等)、エーテル類(エチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ類等)、脂肪族炭化水素類(クロシン、灯油、燃料油等)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン等)、ハロゲン化炭化水素類(ジクロロエタン、トリクロロベンゼン、四塩化炭素等)、酸アミド類(ジメチルホルムアミド等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸のグリセリンエステル

- 14 -

- 14 -

等)、ニトリル類(アセトニトリル等)などが適当であり、これらの1種または2種以上の混合物が使用される。

また、増量剤としては、カオリン、ベントナイト等の粘土類、タルク、葉ろう石等のタルク類、珪藻土、ホワイトカーボン等の酸化物等の鉱物性粉末とダイズ粉、CMC等の植物性粉末等が適当であり、これらの1種または2種以上の混合物が使用される。

また、界面活性剤を展着剤、分散剤、乳化剤、浸透剤として使用してもよい。その界面活性剤としては、例えば非イオン系界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等)、カチオン系界面活性剤(アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルピリジニウムクロライド等)、アニオン系界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸塩)、両性系界面活性剤(アルキルジメチルベタイン、ドデ

シルアミノエチルグリシン等)などが挙げられる。

これらの界面活性剤は、用途に応じて1種または2種以上の混合物として使用される。

本発明の農園芸用灰色かび病防除剤を施用するにあたり、乳剤の形で使用する場合には、本発明化合物10~50部、溶剤10~80部と界面活性剤3~20部を適当な割合に混合したものを原液とし、使用に際して水で所定濃度に希釈し、これを散布等の方法によって施用する。

また水和剤の形で使用する場合には、本発明化合物5~80部および増量剤10~90部と界面活性剤1~20部を適当な割合に混合し該混合物を乳剤の場合と同様に水等で希釈して使用する。

また本発明の農園芸用灰色かび病防除剤は、本有効成分の殺菌効果を阻害することのない他の活性成分、例えば殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤等と混合して使用することもできる。

本発明の農園芸用灰色かび病防除剤の施用方

- 15 -

法は、茎葉散布において好適に適用できる。茎葉散布の場合は、通常、乳剤または水和剤を10~1000 ppm含む様に水で希釈し、これを10アール当たり10~500ℓ施用すればよい。

また、本発明灰色かび病防除剤は、野菜及びブドウに対して、特に好ましく適用することができる。本発明を野菜に適用する場合は、後述の試験実施例で示すように、茎葉に薬剤を散布することにより活性が発現される。

一方、本発明の施用時期は野菜及びブドウの開花期以降に散布施用される。

(実施例)

次に本発明を実施例をあげて更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお以下、「部」は「重量部」を示す。

製造例1

3-メチル-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-チオフェン-2-カルボキサミド(上記表-1の化合物61)の製造

- 16 -

N-(3-メチルチオフェン-2-カルボニル)-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン1.5gを85%硫酸10ml中に室温にて加えた。反応液を60℃に昇温し、同温度にて3時間攪拌した。反応液を氷水中にあげ酢酸エチル50mlにて抽出した。抽出液は水、食塩水にて順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、溶媒を減圧留去した。残渣を酢酸エチル、n-ヘキサンを用いて再結晶化することによって、3-メチル-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)-チオフェン-2-カルボキサミド(化合物61)1.3gを得た。収率は87%であった。また、融点は95~96℃であった。

化合物No.2~No.20の化合物は製造例1に準じて製造した。
製造例2

1,3-ジメチル-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)ピラゾール-4-カルボキサミド(化合物62)の製造

5-クロロ-1,3-ジメチル-N-(1,1,3-トリメチルインダン-4-イル)ピラゾール

- 17 -

- 15 -

- 18 -

—4—カルボキサミド 1g のエタノール 20 ml 溶液に、10% Pd/C 50mg を触媒として加え接触還元を行なった。反応終了後、触媒を濾別し、母液を濃縮した。残渣に水、酢酸エチルを加え分液した。有機層は水、食塩水にて順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。濃縮物をトルエンにて再結晶し、1,3-ジメチル-N-(1,1,3-トリメチルインダネン-4-イル)ピラゾール-4-カルボキサミド(化合物 21) 0.85g を得た。収率は 95% であった。また、融点は 159~161℃ であった。
化合物 No. 22~No. 30 の化合物は製造例 2 に準じ製造した。

化合物 1 を 20 部、珪藻土 75 部、アルキルベンゼンスルホン酸を主成分とする界面活性剤 5 部を均一に粉碎混合して水和剤を得た。

製剤例 2

化合物 3 を 40 部、ホワイトカーボン 10 部、珪藻土 47 部、“ソルボール” 5039 (東邦化学工業(株)商標、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルスルホネートを主成分とす

る界面活性剤) 3 部を均一に粉碎混合して水和剤を得た。

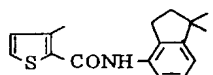
製剤例 3

化合物 2 を 30 部、“ソルボール” 3005X (東邦化学工業(株)商標、非イオン系界面活性剤と陰イオン系界面活性剤との混合物) 15 部、キシレン 25 部、ジメチルホルムアミド 30 部を混合溶解して乳剤を得た。

次に、試験実施例により、本発明の灰色かび病剤としての有用性を示す。

なお、本発明の化合物は表-1 及び表-2 の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は下記表-3 及び表-4 の化合物記号で示す。

表 - 3

化合物 記 号	化 学 構 造 式	備 考
A		特開昭 62-249966 号 公報記載化合物

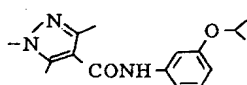
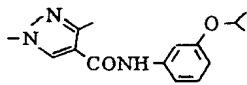
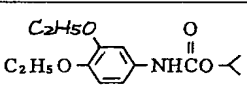
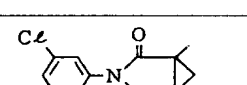
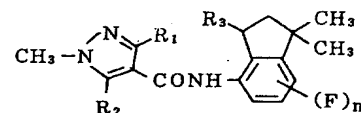
化合物 記 号	化 学 構 造 式	備 考
B		特開昭 60-34949 号 公報記載化合物
C		同 上
D		特開昭 58-126856 号 公報記載化合物
E		プロシミドン 市販殺菌剤

表 - 4



化合物 記 号	R ¹	R ²	R ³	n	F の 位 置	備 考
F	CH ₃	CH ₃	H	0	—	WO 86/02641 号 公報記載化合物
G	CH ₃	Cl	H	0	—	
H	CH ₃	H	H	0	—	
I	CH ₃	CH ₃	H	1	5—	
J	CH ₃	F	H	0	—	
K	CF ₃	Cl	H	0	—	
L	CF ₃	CH ₃	H	0	—	
M	CF ₃	H	H	0	—	
N	CH ₃	CF ₃	H	0	—	
O	H	CF ₃	H	0	—	
P	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	
Q	H	CH ₃	CH ₃	0	—	

特開平 1-313402(7)

発病状態を調査した。調査方法は下記の方法によった。すなわち発病度は調査葉の発病面積歩合を求めて、その程度に応じて0、1、3、5の指数に分類し各発病指数に対応する葉数 n_0 、 n_1 、 n_3 、 n_5 を調査し、次式より算出した。(n は調査全葉数)

発病指数	発病面積歩合
0	無 発 病
1	葉面積の 1/4 程度まで発病
3	" 1/4 ~ 1/2 "
5	" 1/2 以上発病

$$\text{発病度} = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 3 \times n_3 + 5 \times n_5}{n}$$

防除価は次の式より算出した。

$$\text{防除価}(\%) = \frac{(\text{無処理区の発病度}) - (\text{処理区の発病度})}{(\text{無処理区の発病度})} \times 100$$

結果を下記表-5に示す。

化合物 記 号	R ¹	R ²	R ³	n	Fの 位置	備 考
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	
S	CF ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	
T	CF ₃	CF ₃	CH ₃	0	—	
U	CF ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	
V	C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	—	
W	C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	—	
X	C ₂ H ₅	F	H	0	—	
Y	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0	—	
Z	C ₂ H ₅	F	CH ₃	0	—	

試験例 / 薬剤感受性のキュウリ灰色かび病防除効果試験

径 6 cm のポットに育苗した子葉期のキュウリ (品種 : 四葉) に製剤例 / と同様にして調製した水和剤を水で所定濃度に希釈して / ポット当たり 10 ml の割合で茎葉散布した。薬液風乾後灰色かび病菌 (Botrytis cinerea) の胞子を接種し、接種後 4 日間、23℃ の湿室に保った後

- 23 -

表 - 5

供試化合物 %	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
1	200	100
2	200	97
3	200	100
4	200	100
5	200	100
8	200	100
9	200	98
10	200	97
11	200	100
15	200	92
18	200	99
21	200	100
22	200	100
23	200	100
24	200	100
25	200	100
26	200	100
27	200	100

- 25 -

- 24 -

供試化合物 %	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
A	200	0
B	200	0
C	200	0
D	200	0
E	200	100
F	200	0
G	200	0
H	200	0
I	200	0
J	200	0
K	200	0
L	200	0
M	200	0
N	200	0
O	200	0
P	200	0
Q	200	20
R	200	0
S	200	0

- 17 -

- 26 -

特開平 1-313402(8)

発病面積歩合を求めて、その程度に応じて0、1、3、5の指数に分類し各発病指数に対応する葉数 n_0 、 n_1 、 n_3 、 n_5 を調査し、次式より算出した。(nは調査全葉数)

発病指数	発病面積歩合
0	無 発 病
1	葉面積の1/4程度まで発病
3	" 1/4~1/2 "
5	" 1/2以上発病

供試化合物 名	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
T	200	0
U	200	0
V	200	0
W	200	0
X	200	0
Y	200	0
Z	200	5

試験例2 薬剤耐性のキュウリ灰色かび病防除
効果試験

径6cmのポットに育苗した子葉期のキュウリ(品種:四葉)に製剤例1と同様にして調製した水和剤を水で所定濃度に希釈して1ポット当たり10mlの割合で茎葉散布した。薬液風乾後薬剤耐性の灰色かび病菌(*Botrytis cinerea*)の胞子を接種し、接種後4日間、23℃の湿室に保った後発病状態を調査した。調査方法は下記の方法によった。すなわち発病度は調査葉の

$$\text{発病度} = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 3 \times n_3 + 5 \times n_5}{n}$$

防除価は次の式より算出した。

$$\text{防除価}(\%) = \frac{(\text{無処理区の発病度}) - (\text{処理区の発病度})}{(\text{無処理区の発病度})} \times 100$$

結果を下記表-6に示す。

- 27 -

表 - 6

供試化合物 名	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
1	200	100
2	200	99
3	200	100
4	200	100
5	200	100
8	200	98
9	200	100
10	200	98
11	200	100
15	200	95
18	200	100
21	200	100
22	200	100
23	200	100
24	200	100
25	200	100
26	200	100

- 29 -

- 28 -

供試化合物 名	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
A	200	0
B	200	0
C	200	0
D	200	100
E	200	0
F	200	0
G	200	0
H	200	0
I	200	0
J	200	0
K	200	0
L	200	0
M	200	0
N	200	0
O	200	0
P	200	0
Q	200	15
R	200	0
S	200	0

- 18 -

- 30 -

を有するにもかかわらず、植物に対する害作用はほとんど認められず、また、人畜あるいは魚類に対する毒性も低いため、植物病害防除、特に灰色かび病防除にとって極めて有用である。

出 願 人 三 菱 化 成 株 式 会 社
代 理 人 長 谷 川 一
ほかノ名

供試化合物 No	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
T	200	0
U	200	0
V	200	0
W	200	0
X	200	0
Y	200	0
Z	200	7

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の灰色かび病防除剤は、いずれも各種作物の灰色かび病菌 (*Botrytis cinerea*) に対し、優れた殺菌活性を有している。ベンズイミダゾール、チオファネート系殺菌剤や環状イミド系殺菌剤に感受性の菌に対しても、また耐性を示す菌に対しても極めて高い活性を有しており、農園芸用灰色かび病防除剤として有用である。

また、本発明化合物は、植物に対して浸透性

(19) Japanese Patent Office (JP)
 (12) Publication of patent applications (A)
 (11) Patent application public presentation
 Heisei 1-313402
 (43) Public presentation
 December 18, Heisei 1 (1989)
 (54) The name of invention
 The gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent which makes an
 active ingredient N- indanyl carboxylic amide derivative
 (21) Application for patent
 Showa 63-145032
 (22) Application
 June 13, Showa 63 (1988)
 (72) Inventor
 Masaji Oda
 (72) Inventor
 Tetsuo Nakajima
 (71) Applicant
 Mitsubishi Kasei Corp.

Specification

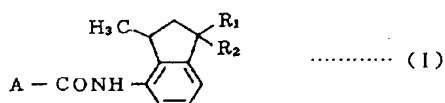
1. Name of Invention

The gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent which makes an active ingredient N- indanyl carboxylic amide derivative

2. Claim

(1)

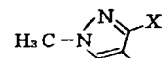
The gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent which makes an active ingredient N- indanyl carboxylic amide derivative shown by following general formula (I).



In the [above-mentioned type, A expresses the following group and R1 and R2 express independently a hydrogen atom or low-grade alkyl group, respectively.]



or



(X express a halogen atom and methyl group among the above-mentioned group, -- expresses trifluoromethyl group, and Y expresses a hydrogen atom, methyl group, or a halogen atom.)

3. Detailed Explanation of Invention

[Field of the Invention]

This invention relates to the gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent of the various crops for plantation arts which contain N- indanyl carboxylic amide derivative as an active ingredient.

[The problem which the conventional technology and invention tend to solve]

Conventionally, generally annular imide system disinfectants, such as procymidone [N-(3, 5-dichlorophenyl) -1, 2- dimethyl cyclo propane -1, and 2- dicarboxyimide], have been widely used for gray mold disease bacteria which is parasitic on plantation art crops from high activity having been shown as a gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent.

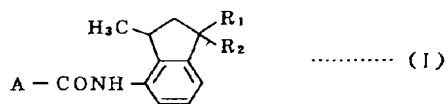
However, the disease germ (a "drug resistance bacterium" is called hereafter) in which tolerance is shown to these disinfectants in recent years spreads, and the situation which cannot be used has also often come to happen as a matter of fact.

Therefore, in all scenes, it is in the state which does not have the medicine in which validity is shown in a gray mold disease, and development of the medicine which has an effect like both a drug resistance bacterium and a medicine susceptibility bacillus is desired strongly now.

[The means for solving a problem]

As a result of repeating examination wholeheartedly in view of the above-mentioned problem, these inventors The inside of various N- indanyl carboxylic amide derivatives,

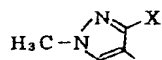
That is, the summary of this invention consists in the gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent which makes an active ingredient N- indanyl carboxylic amide derivative shown by the following general formula (I).



[-- in the above-mentioned formula, A expresses Following group and R1 and R2 express independently a hydrogen atom or low-grade alkyl group, respectively.]



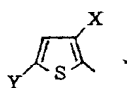
or



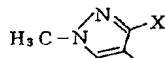
(In Above group, X express a halogen atom, methyl group, or trifluoromethyl group, and Y expresses a hydrogen atom, methyl group, or a halogen atom.)

Hereafter, this invention is explained in detail.

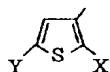
In a general formula (I), A expresses Following group.



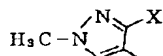
or



desirable



or



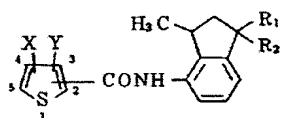
Among group A, X express halogen atom; methyl group; such as a fluoride atom, a chlorine atom, or a bromine atom, or trifluoromethyl group, and are a chlorine atom, a bromine atom, methyl group, and trifluoromethyl group preferably.

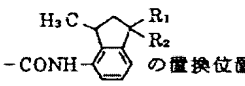
Among group A, Y expresses halogen atoms, such as hydrogen atom; methyl group; or a fluoride atom, a chlorine atom, and a bromine atom, and is a hydrogen atom or methyl group preferably.

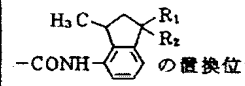
R1 and R2 express independently low-grade alkyl group, such as hydrogen atom; or methyl group, Ethyl group, or the n- propyl group, respectively, and they are methyl group preferably.

If this invention compound shown by general formula (I) is illustrated concretely, a compound will be mentioned in -- indicated, for example to table -1 and table -2, but these invention compounds are not these things limited to seeing.

Table - 1



化合物底	X	Y	 の置換位置	R ₁	R ₂
1	3-CH ₃	H	2	CH ₃	CH ₃
2	3-CH ₃	H	2	H	H
3	3-CF ₃	H	2	CH ₃	CH ₃
4	3-C ₆ H ₅	H	2	CH ₃	CH ₃
5	3-Br	H	2	CH ₃	CH ₃

化合物底	X	Y	 の置換位置	R ₁	R ₂
6	3-C ₆ H ₅	5-CH ₃	2	CH ₃	CH ₃
7	3-CH ₃	5-CH ₃	2	CH ₃	CH ₃
8	3-CH ₃	H	2	CH ₃	H
9	2-Br	H	3	CH ₃	CH ₃
10	2-C ₆ H ₅	H	3	CH ₃	CH ₃
11	2-CH ₃	H	3	CH ₃	CH ₃
12	2-CF ₃	H	3	CH ₃	CH ₃
13	2-CH ₃	5-CH ₃	3	CH ₃	H
14	2-C ₆ H ₅	5-CH ₃	3	CH ₃	CH ₃
15	2-C ₆ H ₅	5-C ₆ H ₅	3	CH ₃	CH ₃

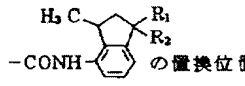
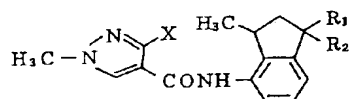
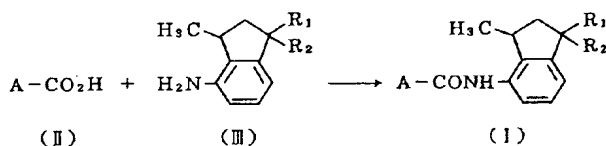
化合物底	X	Y	 の置換位置	R ₁	R ₂
16	4-CH ₃	H	3	CH ₃	CH ₃
17	2-C ₆ H ₅	H	3	CH ₃	H
18	2-C ₆ H ₅	H	3	H	H
19	3-CH ₃	5-C ₆ H ₅	2	CH ₃	H
20	3-CF ₃	H	2	CH ₃	H

Table - 2



化合物 No	X	R ₁	R ₂
21	CH ₃	CH ₃	CH ₃
22	CF ₃	CH ₃	CH ₃
23	CH ₃	H	H
24	CH ₃	CH ₃	H
25	CF ₃	H	H
26	Cl	CH ₃	CH ₃
27	Br	CH ₃	CH ₃
28	Cl	H	H
29	Cl	CH ₃	H
30	Br	H	H

This invention compound is manufactured according to the following equation.



(A, R₁, and R₂ show the above-mentioned and the same meaning among a formula.)

The above-mentioned reaction is performed by making the carboxylic acid shown by the general formula (II) or the reactant derivative of those, and the amino in out derivative shown by the general formula (III) react under existence of a solvent inactive for a reaction, or nonexistence.

The carboxylic acid shown by the general formula (II) used for a reaction or 0.5-1.5Eq of reactant derivative of those are preferably used in 0.9-1.1Eq to the amino in out derivative shown by the general formula (III).

To the boiling point of the solvent used from -70DEGC, this reaction can be preferably performed in the temperature range from -40DEGC to the boiling point of a solvent.

As an example of the carboxylic acid shown by the general formula (II), or the reactant derivative of those, acid halogenation things, such as corresponding carboxylic acid, an acid anhydride, and an acid chloride, or carboxylate ester can be mentioned.

As the example of the solvent used for a reaction,
Aromatic hydrocarbon, such as benzene and toluene

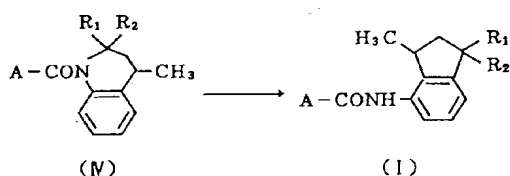
Halogenated hydrocarbon, such as a carbon tetrachloride and chloroform
 Aromatic series halogenated hydrocarbon, such as chloro benzene
 Ether, such as diethyl ether, a tetra-hydrofuran, and dioxane
 Esthetic, such as ethyl acetate
 Polar solvents, such as dimethyl sulfoxide, dimethylform amide, and water, etc. are mentioned.

In order to advance this reaction smoothly, suitable reaction aid can be used according to the carboxylic acid shown by the general formula (II), or the kind of the reactant derivative.

It is a dehydrator like [when using carboxylic acid] ethoxy acetylene, dicyclohexylcarbodiimide, and 5 oxidization Lynn as an example of a reaction auxiliary agent,
 A perfume fellows base like 3rd class amine [like / when using an acid anhydride / N-methylmorpholine or triethylamine], pyridine, picoline, N, and N- diethyl aniline,
 The 3rd class amine like [when using acid halide] triethyl amine,
 Moreover, when using carboxylate ester, alkaline metal alcoholate, such as sodium ethylate, can be used.

0.01-5.0Eq of 0.1-1.1Eq of these reaction aid can usually be preferably used to the amino in out derivative shown by the general formula (III).

It is also possible to manufacture, for example according to the following equation depending on the case among these invention compounds.



(A, R1, and R2 have the same meaning as the above among a formula.)

the acyltetrahydroquinoline derivative in which the above-mentioned reaction is shown by general formula (IV) -- the bottom of existence of an acid catalyst, and -40DEGC- -- it is carried out by making it transfer by 0DEGC-150DEGC preferably 200 DEGC.

As an example of an acid catalyst, sulfuric acid, Lynn acid, polyphosphoric acid, Lewis acid, etc. are mentioned, and the quantity can be used from 0.001Eq to an overlarge to an acyltetrahydroquinoline derivative.

The compound obtained in this way all has the outstanding sterilization activity to the imperfect bacillus subphylum, especially gray mold disease bacteria of the various crops for plantation arts.

In using this invention compound as a gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent for plantation arts, this compound may be used as it is, but in order to validate distribution in the scene for use of an active ingredient, it is

desirable to add an auxiliary agent according to a usual state method, and to use it in the form of an emulsion, wettable powder, etc.

as the solvent which is one of the auxiliary agents in the gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent for plantation arts of this invention -- for example

Water,

Alcohol (methyl alcohol, ethyl alcohol, ethylene glycol, etc.)

Ketone (acetone, methyl ethyl ketone, cyclo hexanone, etc.)

Ether, such as ethyl ether, dioxane, and cellosolve

Fatty series hydrocarbon (kerosene, kerosene, fuel oil, etc.)

Aromatic hydrocarbon (benzene, toluene, xylene, solvent naphtha, methylnaphthalene, etc.)

Halogenated hydrocarbon (dichloroethane, trichloro benzene, a carbon tetrachloride, etc.)

Acid amide (dimethylform amide etc.)

Ester (ethyl acetate, butyl acetate, glycerin ester of fatty acid, etc.)

Nitrile (acetonitrile etc.) is suitable,

One sort or two sorts or more of these mixtures are used.

Moreover, it is an extender,

Clay, such as kaolin and a bentonite

Talc, such as talc and a leaf wax stone

Mineral powder, such as oxides, such as diatomite and white carbon

Vegetable powder, such as soybean powder and CMC, etc. is suitable,

One sort or two sorts or more of these mixtures are used.

Moreover, you may use a surface-active agent as a spreading agent, a distributed agent, an emulsifier, and an osmosis agent.

as the surface-active agent -- for example

Non-ion system surface active agents (poly oxy ethylene alkyl allyl ether, poly oxy ethylene sorbitanmonolaurate, etc.),

cation system surface-active agents (alkyldimethylbenzyl ammonium chloride, alkyl pyridinium chloride, etc.),

anion system surface-active agent (alkyl bezel sulfonic acid salt, lignin-sulfonic-acid salt, higher alcohol sulfate),

Both sexes system surface-active agents (alkyldimethylbetaine, dodecylaminoethylglycine, etc.) etc. are mentioned.

These surface-active agents are used as one sort or two sorts or more of mixtures according to a use.

the gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent for plantation arts of this invention -- the object for use -- in using it in the form of an emulsion in carrying out, what mixed this 10-invention compound 50 part, 10-solvent 80 part, and 3-surface-active agent 20 part in suitable proportion is used as an undiluted solution, and on the occasion of use, it dilutes to

predetermined concentration with water, and carries out the object for use of this by methods, such as spraying.

Moreover, in using it in the form of a wettable powder agent, this 5-invention compound 80 part and 10-extender 90 part, and 1-surface-active agent 20 part are mixed in suitable proportion, and it uses this mixture, diluting it with water etc. like the case of an emulsion.

Moreover, the gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent for plantation arts of this invention can also be used, mixing it with other activity ingredients which do not check the bactericidal effect of this active ingredient, for example, a disinfectant, an insecticide, a miticide agent, etc.

The method for use of the gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent for plantation arts this invention is suitably applicable in foliage spraying.

In foliage spraying, it usually dilutes with water so that an emulsion or 10-1000 ppm of wettable powder may be included, and it should just carry out the object for 10-500L use of this per 10a.

Moreover, this invention gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent is preferably applicable especially to vegetables and a grape.

When applying this invention to vegetables, as the below-mentioned examination case of the operation shows, activity is discovered by sprinkling a medicine to foliage.

On the other hand, the object for spray use of the time for use of this invention is carried out after vegetables and the flowering period of a grape.

[Case of the operation]

Next, although a case of the operation is given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited to the following cases of the operation, unless the summary is exceeded.

In addition, a "part" shows a "weight part" hereafter.

The example 1 of manufacture

Manufacture of 3- methyl -N-(1, 1, out 3- trimethyl in -4- yl) - thiophene -2- carboxamide (compound No.1 of above-mentioned table -1)

N-(3- methylthiophene -2- carbonyl) - -- 2, 2, 4- trimethyl -1, 2 and 3, and 4- tetra hydroquinoline 1.5g was added at room temperature into 10ml of 85% sulfuric acid.

Reaction liquid was temperature rise(ed) to 60DEGC and it agitated at this temperature for 3 hours.

Reaction liquid was opened into iced water and 50ml of ethyl acetate extracted.

After water and a salt solution washed extraction liquid one by one, it dried with anhydrous sodium sulfate and it carried out decompression distil of the solvent.

3- methyl -N-(1, 1, 3- trimethyl indane -4-yl) - thiophene -4- carboxamide (compound No.1) 1.3g was obtained by re-crystallizing a residual substance using ethyl acetate and n- hexane.

yield was 87%.

Moreover, the melting point was 95-96DEGC.

The compound of compound No.2-No.20 was manufactured according to the example 1 of manufacture.

The example 2 of manufacture

Manufacture of 1 and 3- dimethyl -N- (1, 1, 3- trimethyl indane -4-yl) pyrazole -4- carboxamide (compound No.21)

10%Pd/C 50mg was added to ethanol 20ml solution (2- chloro -1 and 3- dimethyl -N- (1, 1, out 3- trimethyl in -4- yl) pyrazole -4- carboxamide 1g) as a catalyst, and contact reduction was performed.

The filtration separation carried out the catalyst after the end of a reaction, and filtrate was condensed.

Water and ethyl acetate were added and separate(ed) to the residual substance.

After water and a salt solution washed the organic layer one by one, it was dried with anhydrous sodium sulfate.

A concentration thing is re-crystallized with toluene and they are 1 and 3-dimethyl-N- (1, 1, and 3- trimethyl indane -4-yl] pyrazole -4- carboxamide (compound No.21) 0.85g was obtained.).

yield was 95%.

Moreover, the melting point was 159-161DEGC.

The compound of compound No.22-No.30 was manufactured according to the example 2 of manufacture.

The example 1 of a tablet

Pulverization mixture of compound No.1 was carried out uniformly [surface-active agents / five copies of / which make the main ingredients 20 copies, 75 copies of diatomite, and alkyl bezel sulfonic acid], and wettable powder was obtained.

The example 2 of a tablet

Pulverization mixture of 40 parts, white carbon 10 part, diatomite 47 part, and the "SORUPORU" 5039(Toho Chemical Industry [Co., Ltd.] Co., Ltd. trademark, surface-active agent which makes the main ingredients poly oxy ethylene alkyl aryl ether sulfonate) 3 part was uniformly carried out for compound No.3, and the wettable powder agent was obtained.

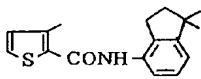
The example 3 of a tablet

The mixed dissolution of 30 parts,X[3005] (it is mixture with shade ion system surface-active agent to Toho Chemical Industry [Co., Ltd.] Co., Ltd. trademark and non-ion system surface-active agent) "SORUPORU" 15 part, xylene 25 part, and the dimethylform amide 30 part was carried out for compound No.4, and the emulsion was obtained.

Next, an examination case of the operation shows the usefulness as a gray mold disease agent of this invention.

In addition, the compound number of table -1 and table -2 shows the compound of this invention, and the compound sign of following table -3 and table -4 shows the compound used for comparison and contrast.

Table - 3

化合物 記 載	化 学 構 造 式	備 考
A		特開昭62-249966号 公報記載化合物

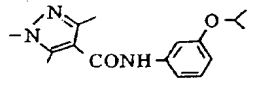
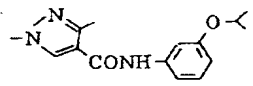
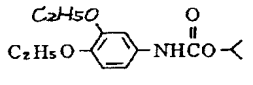
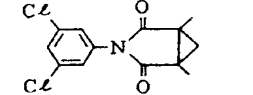
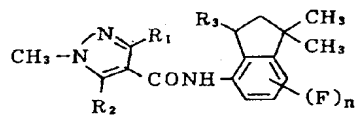
化合物 記号	化学構造式	備考
B		特開昭60-34949号 公報記載化合物
C		同上
D		特開昭58-126856号 公報記載化合物
E		プロシミドン 市販殺菌剤

Table - 4



化合物 記号	R ¹	R ²	R ³	n	Fの 位置	備考
F	CH ₃	CH ₃	H	0	—	WO 86/02641号 公報記載化合物
G	CH ₃	Cl	H	0	—	
H	CH ₃	H	H	0	—	
I	CH ₃	CH ₃	H	1	5—	
J	CH ₃	F	H	0	—	
K	CF ₃	Cl	H	0	—	
L	CF ₃	CH ₃	H	0	—	
M	CF ₃	H	H	0	—	
N	CH ₃	CF ₃	H	0	—	
O	H	CF ₃	H	0	—	
P	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	
Q	H	CH ₃	CH ₃	0	—	

化合物 記 号	R ¹	R ²	R ³	n	F の 位 置	備 考
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	
S	CF ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	
T	CF ₃	CF ₃	CH ₃	0	—	
U	CF ₃	CH ₃	CH ₃	0	—	
V	C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	—	
W	C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	—	
X	C ₂ H ₅	F	H	0	—	
Y	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0	—	
Z	C ₂ H ₅	F	CH ₃	0	—	

The example 1 of an examination

The cucumber gray mold disease controlling effect examination of medicine susceptibility

The wettable powder prepared like the example 1 of a tablet to the cucumber (kind: four leaves) of the cotyledon term raised in the pot of 6cm of diameters was diluted to predetermined concentration with water, and foliage spraying was carried out at a 10ml [per one pot] rate.

The spore of after [Inui of the medical fluid style] gray mold disease bacteria (*Botrytis cinerea*) was inoculated, and the late-coming illness state maintained at the humid room of 23DEGC was investigated for after-inoculation four days.

The examination method was based on the following method.

namely, the degree of onset of a disease asked for the onset-of-a-disease area rate of an investigation leaf, it was boiled to that extent, responded, was classified into the index of 0, 1, 3, and 5, investigated n₀, n₁, n₃, and n₅ leaves corresponding to each onset-of-a-disease index, and computed them from the following formula. (n is all the investigation numbers of leaves)

発病指数	発病面積歩合
0	無 発 病
1	葉面積の 1/4 程度まで発病
3	" 1/4 ~ 1/2 "
5	" 1/2 以上発病

The degree of onset of a disease

$$= \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 3 \times n_3 + 5 \times n_5}{n}$$

Prevention-of-the-breeding-and-extermination value was computed from the following formula.

controlling value (%) = [(the degree of onset of a disease of a non-processed division) - (the degree of onset of a disease of a processing division)] / (the degree of onset of a disease of a non-processed division) x100

A result is shown in following table -5.

Table - 5

供試化合物 No	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
1	200	100
2	200	97
3	200	100
4	200	100
5	200	100
8	200	100
9	200	98
10	200	97
11	200	100
15	200	92
18	200	99
21	200	100
22	200	100
23	200	100
24	200	100
25	200	100
26	200	100
27	200	100

供試化合物 名	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
A	2 0 0	0
B	2 0 0	0
C	2 0 0	0
D	2 0 0	0
E	2 0 0	1 0 0
F	2 0 0	0
G	2 0 0	0
H	2 0 0	0
I	2 0 0	0
J	2 0 0	0
K	2 0 0	0
L	2 0 0	0
M	2 0 0	0
N	2 0 0	0
O	2 0 0	0
P	2 0 0	0
Q	2 0 0	2 0
R	2 0 0	0
S	2 0 0	0

供試化合物 名	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
T	2 0 0	0
U	2 0 0	0
V	2 0 0	0
W	2 0 0	0
X	2 0 0	0
Y	2 0 0	0
Z	2 0 0	5

The example 4 of an examination

The cucumber gray mold disease controlling effect examination of medicine tolerance

The wettable powder agent prepared like the example 1 of a tablet to the cucumber (kind: four leaves) of the cotyledon term raised in the pot of 6cm of diameters was diluted to predetermined concentration with water, and foliage spraying was carried out at a 10ml [per one pot] rate.

The spore of gray mold disease bacteria (*Botrytis cinerea*) of after [solution blow dry] drug resistance was inoculated, and the late-coming illness state maintained at the humid room of 23DEGC was investigated for after-inoculation four days.

The examination method was based on the following method.

namely, the degree of onset of a disease asked for the onset-of-a-disease area rate of an investigation leaf, it was boiled to that extent, responded, was classified into the index of 0, 1, 3, and 5, investigated n0, n1, n3, and n5 leaves corresponding to each onset-of-a-disease index, and computed them from the following formula. (n is all the investigation numbers of leaves)

発病指数	発病面積歩合
0	無発病
1	葉面積の1/4程度まで発病
3	" 1/4 ~ 1/2 "
5	" 1/2 以上発病

The degree of onset of a disease

$$= \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 3 \times n_3 + 5 \times n_5}{n}$$

Prevention-of-the-breeding-and-extermination value was computed from the following formula.

controlling value (%) = [(the degree of onset of a disease of a non-processed division) - (the degree of onset of a disease of a processing division)] / (the degree of onset of a disease of a non-processed division) x100

A result is shown in following table -6.

Table - 6

供試化合物 No	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
1	200	100
2	200	99
3	200	100
4	200	100
5	200	100
8	200	98
9	200	100
10	200	98
11	200	100
13	200	95
18	200	100
21	200	100
22	200	100
23	200	100
24	200	100
25	200	100
26	200	100

供試化合物 No	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
A	200	0
B	200	0
C	200	0
D	200	100
E	200	0
F	200	0
G	200	0
H	200	0
I	200	0
J	200	0
K	200	0
L	200	0
M	200	0
N	200	0
O	200	0
P	200	0
Q	200	15
R	200	0
S	200	0

供試化合物 名	有効成分濃度 (ppm)	防 除 価 (%)
T	2 0 0	0
U	2 0 0	0
V	2 0 0	0
W	2 0 0	0
X	2 0 0	0
Y	2 0 0	0
Z	2 0 0	7

[The effect of invention]

The gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent of this invention all has the outstanding sterilization activity to gray mold disease bacteria (*Botrytis cinerea*) of various crops.

It has very high activity also to the bacillus which shows tolerance to benzimidazole, a thiophanate system disinfectant, and an annular imide system disinfectant also as opposed to the bacillus of susceptibility, and is useful as a gray mold disease prevention-of-the-breeding-and-extermination agent for plantation arts.

Moreover, although this invention compound has perviousness to a plant, they are not accepted, and since the toxicity over men and beasts or fishes of most damage actions to a plant is also low, they are very useful for vegetable disease prevention of the breeding and extermination, especially gray mold disease prevention of the breeding and extermination.

Applicant
Mitsubishi Kasei Corp.
Representative
Hasegawa 1
One others

